

**Isomerieverschiebung
der 67,03 keV-Strahlung von ^{73}Ge
in Germanium-Eisen- und
Germanium-Mangan-Legierungen**

von
Helmut Kilian
aus
Prag

Isomerieverschiebung der 67,03 keV-Strahlung von ^{73}Ge in Germanium-Eisen- und Germanium-Mangan-Legierungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Helmut Kilian
aus
Prag

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1969

Dekan: Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. Wegener

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. E. Mollwo

Inhalt

Zusammenfassung

Einleitung	1
1) Allgemeines	
1.1) Coulomb-Anregung	2
1.2) Mössbauer-Effekt	5
1.3) Strahlenschäden und Rückstoßimplantation	8
2) Beschreibung und Herstellung der Legierungen	11
3) Experimentelle und apparative Details	
3.1) Meßanordnung	14
3.2) Meßweise und Auswerteverfahren	17
4) Meßergebnisse und Diskussion	20

Zusammenfassung:

Die Resonanzabsorption rückstoßfrei emittierter 67,03 keV-Strahlung von ^{73}Ge in Ge, Fe_9Ge , $\text{Fe}_{16}\text{Ge}_9$, FeGe_2 , $\text{Mn}_{23}\text{Ge}_2$, $\text{Mn}_{87}\text{Ge}_{13}$, $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$, Mn_5Ge_2 , Mn_5Ge_3 und Mn_3Ge_2 wurde hinsichtlich der auftretenden Isomerieverschiebungen untersucht.

Die Bevölkering des 67,03 keV-Niveaus erfolgte durch Coulomb-Anregung. Dazu diente ein von einem Tandem-Van-de-Graaff-Beschleuniger gelieferter unanalysierter Sauerstoffionenstrahl mit einer mittleren Teilchenenergie von 25 MeV. Die Mössbauer-Quelle war ein "Rückstoßimplantationstarget" von $590 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ kristallinen Germaniums (^{73}Ge zu 72,02 % angereichert), aufgedampft auf einer dicken Chromunterlage. Durch den bei der Coulomb-Anregung übertragenen Rückstoß werden ca. 65 % der angeregten ^{73}Ge -Kerne in die Unterlage implantiert. Der Debye-Waller-Faktor der Quelle $\text{Cr}(^{73}\text{Ge}^*)$ ermöglicht, bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ein Mössbauer-Spektrum in 24 Stunden mit hinreichender statistischer Genauigkeit zu messen.

Die Isomerieverschiebungen zwischen Germanium und den angegebenen Legierungen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit Null. Es gibt keine einfache allgemeine Erklärung für diesen Sachverhalt. Sie kann wahrscheinlich nur von einer individuell für jede Legierung durchgeführten Bändermodellrechnung geliefert werden.

gieverlustfrei emittierten γ -Quanten klein [1]. Hier bringt die Technik der Rückstoßimplantation einen entscheidenden Fortschritt: Man macht das Target sehr dünn und nützt den auf den ^{73}Ge -Kern bei der Anregung übertragenen Rückstoß dazu aus, ihn in eine Chromunterlage zu implantieren [2]. Dabei erhöht sich der Prozentsatz an rückstoßfrei emittierter Strahlung auf etwa das Fünffache.

In den folgenden Experimenten wurden die Isomerieverschiebungen gegen Germanium von GeSe und GeO_2 als Vertretern zwei- und vierwertiger Verbindungen mit ionisch-kovalenter Bindung gemessen [2][3][4][5]. Unter Zugrundelegung von Hartree-Slater-Rechnungen für die Elektronendichten am Kernort bestimmte man daraus die relative Änderung des Kernradius $\delta R/R = 1,12 \cdot 10^{-3}$.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen sind eine Fortführung dieser Experimente. Sie hat die Untersuchung einer Reihe von Ge-Fe - und Ge-Mn -Legierungen als Vertretern von Verbindungen mit metallisch-kovalenter Bindung zum Gegenstand.

1) Allgemeines

1.1) Coulomb-Anregung

Den Übergang eines Atomkerns in einen angeregten Zustand unter dem Einfluß des elektrischen und (in geringerem Maße) des magnetischen Feldes eines vorbeifliegenden geladenen Teilchens nennt man Coulomb-Anregung.

Eine detaillierte Darstellung der Theorie, die über diesen Rahmen hinausgehen würde, findet man z. B. bei [6].

Der Wirkungsquerschnitt für Coulomb-Anregung hängt einerseits ab von Energie und Art des Projektils und ist andererseits proportional einer für den Targetkern charakteristischen Größe, dem reduzierten Matrixelement $B(E2)^x$.

Für die Ausbeute an γ -Quanten durch Coulomb-Anregung entscheidend und deshalb hier interessanter ist die Größe $\epsilon B(E2)$, wobei $\epsilon = 1/(1 + \alpha)$ (α = Konversionskoeffizient) ist. Dieses, "partielle reduzierte Matrixelement" bestimmt die Zahl derjenigen Kerne, die angeregt werden und durch Emission eines γ -Quants (und nicht eines Konversionselektrons) in den Grundzustand übergehen.

Für den 67,03 keV-Zustand von ^{73}Ge ist $\epsilon B(E2) = 0,046 e^2 \cdot 10^{-48} \text{ cm}^4$ [7].

Die Ausbeute an γ -Quanten beim Beschuß eines Targets mit einem Teilchenstrahl erhält man aus folgendem Ausdruck:

$$Y = n N_L \beta \int_{E(0)}^{E(\rho d)} \sigma_{E2}(E) (dE/d\rho x)^{-1} dE$$

Hierin bedeutet

- n den Teilchenstrom auf das Target,
- N_L die Loschmidtsche Zahl,
- β die Häufigkeit des betrachteten Isotops im Target,
- E die (mit zunehmender Eindringtiefe ins Target abnehmende) Energie des Projektils,
- $dE/d\rho x$ die "stopping power",
- ρd die Massenbelegung des Targets und
- $\sigma_{E2}(E)$ den Wirkungsquerschnitt dafür, daß die Coulomb-Anregung zur Emission eines γ -Quants führt.

^{x)} Der Index E2 bedeutet, daß es sich bei der Anregung um einen E2-Übergang handelt. In allen praktisch bedeutungsvollen Fällen ist das der Fall.

Er ist linear in $\epsilon B(E2)$, im oberen Bereich der an einem Tandem-Beschleuniger erreichbaren Energien ($E > 10$ MeV für ^{16}O -Projektilen) auch linear in der Projektilenergie und hängt darüber hinaus noch von Ordnungszahl und Masse von Geschoß und Targetkern ab.

Eine eingehende Diskussion [8] zeigt, daß - unter Zugrundelegung der Verhältnisse an einem Tandem-Beschleuniger - ein ^{16}O -Strahl höhere Ausbeuten als ein Protonen- oder α -Strahl liefert.

Fig. 2 gibt die 67,03 keV γ -Ausbeute für einen ^{16}O -Strahl von $n = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ als Funktion der Targetdicke mit $E(0)$ als Parameter wieder. Entsprechend dem von uns verwendeten Targetmaterial (s. Abschn. 3.1) ist $\beta = 0,72$ angenommen.

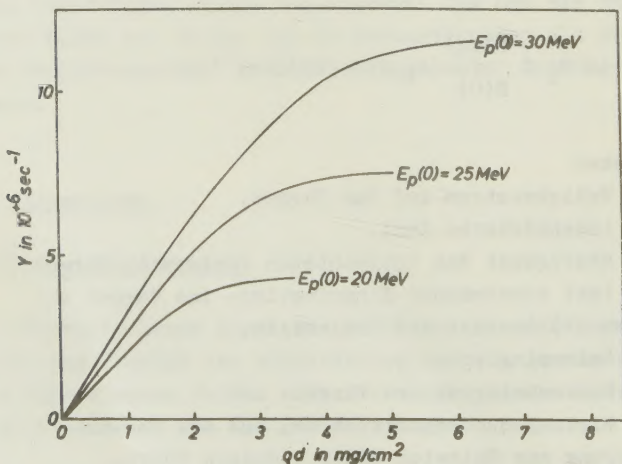


Fig. 2. 67,03 keV γ -Ausbeute bei Coulomb-Anregung von ^{73}Ge mit ^{16}O -Ionen verschiedener Energie in Abhängigkeit von der Targetdicke. (Weitere Parameter siehe Text)

Eine unangenehme Begleiterscheinung bei Coulomb-Anregungsexperimenten ist das Auftreten charakteristischer Röntgenstrahlung, die durch Ionisation der Projektile in der Elektronenhülle der Targetatome entsteht. Der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung ist in der Regel sehr viel größer als der Wirkungsquerschnitt für Coulomb-Anregung. Gerade die für den Mössbauer-Effekt interessanten niederenergetischen Linien liegen oft in der Nähe einer viel intensiveren Röntgenlinie. Aus diesem Grunde sind Mössbauer-Experimente nach Coulomb-Anregung mit ^{57}Fe so schwierig. Beim ^{73}Ge mit der relativ hohen Energie von 67,03 keV besteht das Problem jedoch nicht, da die K_{α} -Linie des Germaniums bei 10,01 keV liegt und einwandfrei abgetrennt werden kann.

1.2) Mössbauer-Effekt

Ein in ein Kristallgitter eingebauter angeregter Atomkern kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit f^x) (Debye-Waller-Faktor) ein γ -Quant aussenden, ohne daß sich der Gitterzustand ändert. In diesem Fall wird der bei der Emission auftretende Rückstoßimpuls vom Kristall als ganzem übernommen, und die übertragene Rückstoßenergie ist wegen der überaus großen Masse des Kristalls praktisch Null. Die Energie des γ -Quants ist dann gleich der Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Das Phänomen der Existenz solcher Quanten nennt man Mössbauer-Effekt. Weil umgekehrt Atomkerne, wenn sie in ein Kristallgitter eingebaut sind, γ -Strahlung absorbieren können, ohne

x) f ist umso größer, je niedriger die Energie des emittierten γ -Quants, je größer die Masse des emittierenden Kerns und je starrer (charakterisiert z. B. durch seine Debye-Temperatur) und kälter der Kristall ist.

daß sich der Kristallzustand ändert, werden diese Quanten in einem "Absorber", der Atome des gleichen Isotops wie die "Quelle" enthält, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch wieder absorbiert.

Bewegt man Quelle und Absorber relativ zueinander, so zerstört der Doppler-Effekt die Resonanz zwischen beiden. In der Regel mißt man bei Mössbauer-Experimenten die γ -Zählrate Z hinter dem Absorber in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit v . Lebensdauer des angeregten Zustands, magnetisches Dipol- und elektrisches Quadrupolmoment des Kerns, die Änderung des Kernradius, magnetisches Feld, elektrischer Feldgradient und Elektronenladung am Kernort sind typische Größen, die man $Z(v)$ entnehmen kann.

Eine ins Einzelne gehende Darstellung des Mössbauer-Effekts würde hier zu weit führen. Man findet sie z. B. in [9]. Nur die Isomerieverschiebung soll eingehender behandelt werden, weil ihr Verständnis für diese Arbeit wichtig ist:

Die elektrostatische Wechselwirkung des Atomkerns mit seiner Elektronenhülle bewirkt eine energetische Verschiebung der Niveaus gegenüber dem nackten Atomkern. Ein Teil dieser Wechselwirkung rührt von der von den Hüllenelektronen erzeugten Ladungsdichte $e|\psi(0)|^2$ am Kernort her und ist außerdem abhängig vom mittleren quadratischen Kernladungsradius $\langle r^2 \rangle$, definiert durch

$$\int \rho r^2 dr \equiv Ze \langle r^2 \rangle .$$

$\langle r^2 \rangle$ hat im Grundzustand einen anderen Wert als im angeregten Zustand. Deshalb sind auch die Energieverschiebungen gegenüber dem nackten Kern $V_g(I)$ und $V_a(I)$ nicht gleich.

Für ihre Differenz gilt

$$V_a(I) - V_g(I) = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 (\langle r_a^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle) .$$

Sieht man von kleinen elliptischen Oberflächendeformationen und unbedeutenden Randeffekten ab, so kann man den Atomkern als homogen geladene Kugel mit dem Radius R auffassen.

Dann ist

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho r^2 d\tau = \frac{3}{5} R^2 .$$

Außerdem kann man annehmen, daß die Radien in den beiden Zuständen nicht sehr verschieden sind, und setzen

$$\delta R \equiv R_a - R_g \quad R \equiv (R_a + R_g)/2 .$$

Damit schreibt sich

$$V_a(I) - V_g(I) = \frac{Ze^2 R^2}{5\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \delta R/R .$$

Befindet sich der Atomkern in Quelle und Absorber in chemisch verschiedener Umgebung, so unterscheidet sich diese Differenz für Quelle und Absorber (es sei denn $\delta R = 0$) und man erhält Resonanzabsorption für eine Dopplergeschwindigkeit δ zwischen beiden, wenn

$$\delta = \frac{Ze^2 c R^2}{5\epsilon_0 E_\gamma} (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_Q(0)|^2) \delta R/R .$$

E_γ ist die Energie der von der Quelle emittierten Quanten.

Kennt man $|\psi_A(0)|^2 - |\psi_Q(0)|^2$, so kann man durch Messung der Isomerieverschiebung δ $\delta R/R$ bestimmen und umgekehrt.

Die in [4] beschriebenen Messungen der Isomerieverschiebungen zwischen Ge und GeSe bzw. GeO_2 ergaben unter Annahme bestimmter Elektronenkonfigurationen für ^{73}Ge eine Kernradiusänderung

von $\delta R/R = 1,12 \cdot 10^{-3}$.

Die zu diesen Konfigurationen gehörenden relativistischen Elektronendichten waren nach der üblichen Hartree-Slater-Methode [10] am CDC 1604-A Computer des ORNL, Oak Ridge, Tennessee, USA, [11] berechnet worden.

1.3) Strahlenschäden und Rückstoßimplantation

Die Coulomb-Anregung in Verbindung mit dem Mössbauer-Effekt wirft Probleme auf, die man nicht hat, wenn man nach der konventionellen Technik, d. h. mit radioaktiven Quellen, arbeitet:

- 1) Ein 25 MeV Sauerstoffion (25 MeV ist die mittlere Teilchenenergie in dem verwendeten Strahl) kann auf ein freies Germaniumatom einen Rückstoß von bis zu 15 MeV übertragen. Da ein Gitterbaustein an seinen Platz nur mit etwa 25 eV gebunden, und die Coulomb-Anregung umso wahrscheinlicher ist, je näher sich Projektil und Targetkern kommen, verläßt ein angeregtes ^{73}Ge mit Sicherheit seinen Gitterplatz und fliegt durch den Kristall. Es muß bis zum Zeitpunkt der γ -Emission wieder zur Ruhe gekommen sein.
- 2) Im Zuge des Abbremsprozesses wird das Gitter lokal sehr stark erhitzt. Die Hitzewelle muß am Ort des zur Ruhe gekommenen ^{73}Ge abgeklungen sein, wenn es sein γ -Quant emittiert.
- 3) Das angeregte ^{73}Ge muß auf einem definierten Platz in nicht zu stark gestörter Umgebung enden.

- 4) Das Kristallgitter wird durch den Schwerionenbeschuß in Mitleidenschaft gezogen. Die entstandenen Strahlenschäden müssen auch bei den für den Mössbauer-Effekt notwendigen tiefen Temperaturen (in unserem Fall 78°K) von selbst wieder ausheilen, weil sonst durch ihre Aufsummation das Gitter im Laufe der Zeit völlig zerstört wird.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß insbesondere Punkt 4) beim Germanium sehr schlecht erfüllt ist. Die ersten Experimente [1][12] waren mit einem Target durchgeführt worden, dessen Dicke so gewählt war, daß die rückgestoßenen ^{73}Ge -Atome noch im Germanium zur Ruhe kamen. Man fand einen Prozentsatz an rückstoßfrei emittierten Quanten, der ungefähr um den Faktor 5 kleiner war, als man aufgrund der Debye-Temperatur des Germaniums erwarten konnte. Wie eine nachfolgende röntgenographische Untersuchung ergab, war das Germanium durch den Ionenbeschuß weitgehend amorph geworden. Damit war eine wesentliche Voraussetzung für den Mössbauer-Effekt, nämlich die Existenz eines Kristallgitters, verlorengegangen.

Einen Ausweg aus dem Dilemma bietet der bereits erwähnte Umstand, daß die coulomb-angeregten Kerne gleichzeitig einen großen Rückstoß erfahren. Man kann das Target hinreichend dünn machen (s. u.) und ihn dazu benutzen, die angeregten ^{73}Ge -Kerne in eine Unterlage zu implantieren, die weniger empfindlich gegen Schwerionenbeschuß ist. Nach den bisherigen Erfahrungen besitzen Metalle die Eigenschaft, daß in ihnen Strahlenschäden besonders gut ausheilen, Chrom hat darüber hinaus eine sehr hohe Debye-Temperatur ($\theta_D = 630^{\circ}\text{K}$).

Deshalb wurde dieses Metall - wie auch schon in früheren Experimenten [2][4][5] - als Targetunterlage verwendet.

Die Erfahrung, im Einklang mit theoretischen Modellvorstellungen, hat gezeigt, daß auch die anderen Bedingungen 1) bis 3) gut erfüllt sind.

Der Abbremsprozeß des rückgestoßenen ^{73}Ge geht zunächst durch Anregung und Ionisation der Gitteratome vor sich. Unterhalb von einigen 10 keV werden Erzeugung von Phononen und Gitterdefekten und schließlich Ersetzungsstöße, d. h. Stöße, bei denen das ^{73}Ge ein Atom aus seinem Platz verdrängt und diesen selbst einnimmt, entscheidend. Rechnungen von Vineyard et al. [13][14][15] für ein kaltes Metallgitter (kfz und krz) lassen als wahrscheinlich erscheinen, daß das rückgestoßene ^{73}Ge auf einem Gitterplatz in der Umgebung von ein oder zwei Leerstellen endet.

Der Abbremsprozeß dauert etwa 10^{-12} s und ist damit kurz gegen die mittlere Lebensdauer $\tau = (2,33 \pm 0,20) \cdot 10^{-9}$ s des 67,03 keV Zustandes von ^{73}Ge .

Infolge der hohen Energieabgabe zu Beginn des Abbremsprozesses wird das Gitter lokal auf einige 10^4 °K erhitzt. Eine Hitzewelle folgt dem gestoppten Atom und erreicht es etwa 10^{-11} s, nachdem es zur Ruhe gekommen ist. Wegen der Wärmeableitung beträgt die Temperaturerhöhung im Maximum dann aber nur mehr einige Grad, nach 10^{-8} s, also einer Zeit vergleichbar der mittleren Lebensdauer des hier betrachteten Zustands, ist sie sogar auf 10^{-2} °K zurückgegangen [4][5].

Das Verhältnis $\eta = (\text{Anzahl der angeregten implantierten Kerne})/(\text{Anzahl der angeregten Kerne})$ ist eine Funktion der Energie der Sauerstoffionen und der Targetdicke.

Für 25 MeV ^{16}O -Ionen und eine Targetdicke von $590 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Germanium (das entspricht der Dicke des verwendeten Targets) errechnet man [4][5] $n = 0,62$. Gemessen wurde [16] $n = 0,66 \pm 0,23$, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß der Strahl nicht monoenergetisch war, sondern neben 25 MeV auch 20 MeV und 30 MeV ^{16}O -Ionen enthielt (s. Abschn. 3.1).

2) Beschreibung und Herstellung der Legierungen

Folgende Legierungen wurden untersucht:

Fe_9Ge , $\text{Fe}_{16}\text{Ge}_9$, FeGe_2 ;

$\text{Mn}_{23}\text{Ge}_2$, $\text{Mn}_{87}\text{Ge}_{13}$, $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$, Mn_5Ge_2 (Tieftemperaturmodifikation), Mn_5Ge_3 und Mn_3Ge_2 .

Wie die Phasendiagramme (Fig. 3 und Fig. 4) [17] zeigen, sind dies Zusammensetzungen homogener Phasen.

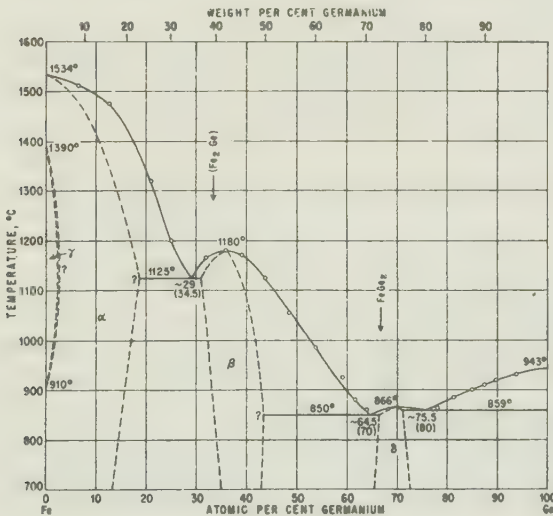


Fig. 3. Phasendiagramm des Eisen-Germanium-Systems

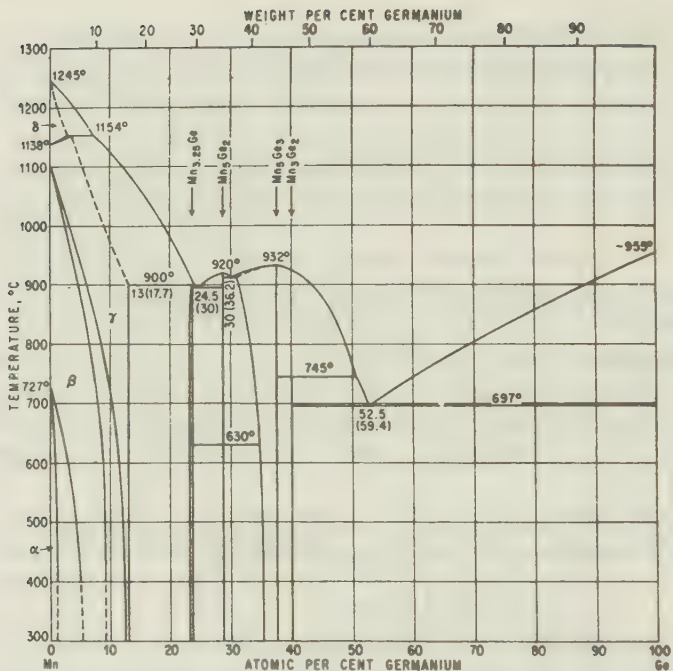


Fig. 4. Phasendiagramm des Mangan-Germanium-Systems

Fe_9Ge hat α -Eisen-Struktur (krz) mit statistischer Ersetzung von 10 % der Eisenatome durch Germanium.

$\text{Fe}_{16}\text{Ge}_9$ hat die Struktur des (teilweise aufgefüllten) NiAs- (B8-) Typs.

FeGe_2 ist isotyp mit CuAl_2 (C16-Typ).
B8 und C16 sind hexagonale Strukturen.

$\text{Mn}_{23}\text{Ge}_2$ hat β -Mangan-Struktur (A13-Typ),

$\text{Mn}_{87}\text{Ge}_{13}$ γ -Mangan-Struktur (A6-Typ) mit statistischer Ersetzung von 8 % bzw. 13 % der Manganatome durch Germanium.

A6 und A13 sind kompliziertere kubische Strukturen.

$\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$ ist vom Ni_3Sn -Typ (DO_{19} -Typ) (Überstruktur der hexagonal dichtesten Kugelpackung).

Mn_5Ge_2 ist vermutlich eng verwandt mit dem B8-Typ (NiAs).

Mn_5Ge_3 ist isotyp mit Mn_5Si_3 (D8_8 -Typ).

Die drei letztgenannten Legierungen haben also hexagonale Strukturen.

Mn_3Ge_2 wurde bisher nicht identifiziert.

Alle Strukturangaben sind [17] entnommen.

Die Ge-Fe-Legierungen wurden aus Germanium- und Eisenpulver hergestellt. Die Pulver wurden im entsprechenden Verhältnis gemischt, zu Pillen gepreßt und in einem Mittelfrequenzofen unter Hochvakuum geschmolzen. Da sich keine der Legierungen walzen läßt, mußten die Schmelzlinge, um geeignete Mössbauer-Absorber daraus machen zu können, wieder pulverisiert werden. Beim FeGe_2 geschah dies durch Zerreiben in einem Mörser. Fe_9Ge und $\text{Fe}_{16}\text{Ge}_9$, die dazu zu hart sind, mußten mit einer Korundscheibe geschliffen werden. Da beide Legierungen magnetisch sind, lassen sie sich mit einem Magneten festhalten und durch Blasen und Schütteln vom Schleifstaub säubern. Um die Legierungen wieder zu entmagnetisieren, wurden sie in Quarzampullen unter Vakuum eingeschmolzen und oberhalb des Curie-Punkts gegläht.

Die Herstellung der Ge-Mn-Legierungen gestaltet sich etwas schwieriger, weil Mangan an der Luft leicht oxidiert und außerdem einen sehr hohen Dampfdruck hat. Aus dem ersten Grund ist es unzweckmäßig, mit Manganpulver zu arbeiten. Es wurde deshalb Elektrolytmangan in Form abgebeizter Splitter mit (vorher aus dem Pulver durch Einschmelzen und Zerteilen gewonnenem) Germaniumgranulat, eingewogen im entsprechenden Verhältnis, aufgeschmolzen. Dies geschah wieder

im Mittelfrequenzofen, diesmal wegen des hohen Dampfdrucks des Mangans aber unter Argon-Schutzgas. Bei den meisten der Ge-Mn-Legierungen ist aufgrund des Phasendiagramms zu erwarten, daß sie nicht homogen aus der Schmelze entstehen. Sie wurden deshalb in evakuierten Quarzampullen nahe am Schmelzpunkt u. U. viele Tage homogenisiert, bevor sie weiterverarbeitet wurden. $\text{Mn}_{87}\text{Ge}_{13}$ ist duktil und konnte zu einem Blech ausgewalzt werden, alle anderen Legierungen wurden zur Absorberherstellung im Mörser pulverisiert.

Die Untersuchung sämtlicher hergestellter Legierungen auf Homogenität geschah unter dem Lichtmikroskop. An den Schliffproben sind die einzelnen Phasen deutlich zu unterscheiden [18]. Da die Anforderungen an die Reinheit eines Mössbauer-Absorbers in keiner Weise etwa denen in der Halbleiterphysik vergleichbar sind, genügt eine derartige Untersuchung. Keine der verwendeten Legierungen hatte eine Beimischung fremder Phasen von mehr als einigen Prozent.

3) Experimentelle und apparative Details

3.1) Meßanordnung

Der für die Coulomb-Anregung erforderliche Sauerstoffstrahl wurde vom Erlanger Tandem-Van-de-Graaff-Beschleuniger geliefert. Man benötigt bei diesem Experiment keinen energetisch analysierten Strahl. Die Coulomb-Anregung dient ja nur als "γ-Fabrik". Die Meßkammer kann also in direkter Verlängerung des Beschleunigungsrohres aufgestellt werden. Auf diese Weise lassen sich höhere Targetströme erzielen. Die Betriebsbedingungen waren so gewählt, daß man bei einer Beschleunigungsspannung von 5 MV Ströme von 4 bis 6 μA am Target erhielt. Der Sauerstoffstrahl enthielt etwa 40 %

O^{3+} -, 45 % O^{4+} - und 35 % O^{5+} -Ionen mit den entsprechenden Energien 20 MeV, 25 MeV und 30 MeV.

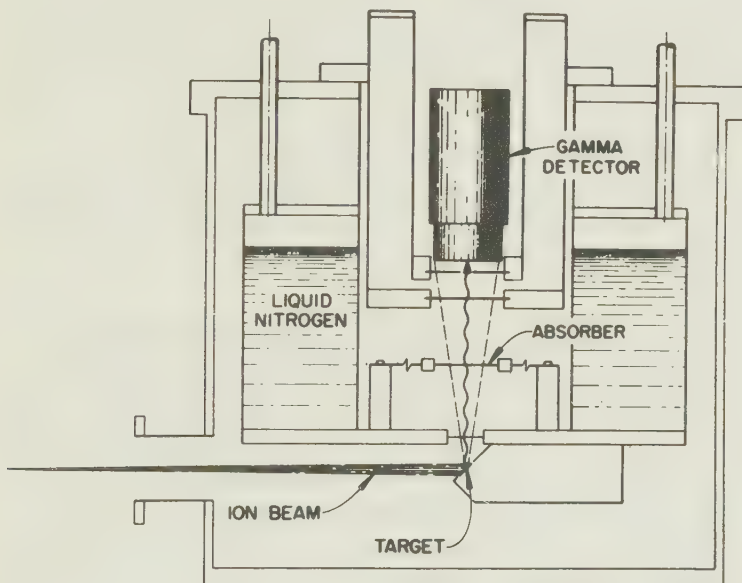


Fig. 5. Die Meßkammer in schematischer Darstellung

Fig. 5 zeigt die Meßkammer in schematischer Darstellung. Target und Absorber werden durch flüssigen Stickstoff gekühlt. Das Target befindet sich im Vakuum ($p < 5 \cdot 10^{-5}$ Torr). Es ist in einen großen Kupferblock eingelötet, der es in guten Wärmekontakt mit dem Stickstoffbad bringt. Die erforderliche Kühlleistung war erheblich. Sie betrug bei den von uns gewählten Strahlraten 25 bis 30 W und führte zu einer

Targettemperatur von 90 bis 95 °K. Der Absorberraum, vom Target durch Fenster getrennt, war nicht evakuiert, sondern mit trockenem Stickstoffgas gefüllt, wodurch der thermische Kontakt mit dem Kühlmittel verbessert wurde. Die Absorbertemperatur lag in der Regel zwischen 80 und 83 °K. Zur Temperaturmessung dienten an Target und Absorber angelötete Thermoelemente.

Das Target hatte einen Durchmesser von 21 mm und bestand aus einer 590 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dicken Schicht kristallinen Germaniums (^{73}Ge 72,02 % angereichert), aufgedampft auf einer dick verchromten Kupferscheibe von 25 mm $\emptyset$ und 1 mm Dicke.

Der Germaniumabsorber bestand aus einer 2,5 mm dicken Einkristallscheibe. Das entspricht einer Massenbelegung von 134 mg/cm^2 natürlichen Germaniums bzw. 10,4 mg/cm^2 ^{73}Ge (die natürliche Isotopenhäufigkeit von ^{73}Ge beträgt 7,76 %). $\text{Mn}_{87}\text{Ge}_{13}$ lag als Blech vor (90 mg/cm^2 Ge). Die restlichen Absorber waren pulverförmig. Sie waren dicht gepreßt in dünnen Aluminiumdosen von 36 mm $\emptyset$ untergebracht. Die eingewogenen Mengen enthielten zwischen 60 und 120 mg/cm^2 natürliches Germanium. Die Wahl der Absorberdicke stellt immer einen Kompromiß dar. Ein dünner Absorber liefert lorentzförmige Linien, der gemessene Effekt ist aber klein und bedingt aus Gründen der Statistik lange Meßzeiten. Macht man den Absorber hingegen zu dick, dann erhält man zwar einen großen Effekt, die gemessenen Linien haben aber (auch näherungsweise) nicht mehr Lorentzform. Außerdem - und das ist bei Legierungen mit geringem Germaniumgehalt das Entscheidendere - geht durch elektronische Absorption (an der ja alle und nicht nur die ^{73}Ge -Atome beteiligt sind) ein großer Teil der γ -Quanten verloren, was wiederum die Meßzeit erhöht.

Die Absorber waren in einen an Blattfedern aufgehängten Hohlzylinder eingeschraubt, der elektrisch gegengekoppelt sinusförmig ($v \approx 16$ Hz) angetrieben wurde. Die Kraftübertragung geschah über drei mit dem Zylinder fest verbundene Permanentmagneten, die in wechselstromdurchflossene Spulen eintauchten. An einer vierten Spule, in die ebenfalls ein Magnet eintauchte, wurde in Umkehrung des Antriebsprinzips ein geschwindigkeitsproportionales Signal abgenommen.

Zum Nachweis der γ -Quanten diente ein Harshaw 3 Zoll $\emptyset \times$ 1 Zoll NaJ(Tl) "integral-line" Szintillationszähler.

3.2) Meßweise und Auswerteverfahren

In der einen Gedächtnishälfte eines Vielkanalanalysators (Nuclear Data ND 130) wird die Zahl der γ -Quanten, die den Absorber passiert haben und gleichzeitig im Fenster eines auf die Mössbauer-Linie eingestellten Einkanaldiskriminators (ORTEC, Model 410) liegen, als Funktion der Absorbergeschwindigkeit registriert. In die andere Gedächtnishälfte sortiert man Quanten - wiederum als Funktion der Absorbergeschwindigkeit - ein, die im Fenster eines zweiten, auf den Untergrund eingestellten Einkanal-diskriminators liegen, also nicht resonant absorbiert werden können.

Da der Absorber sinusförmig schwingt und sich somit bei hohen Geschwindigkeiten länger aufhält als bei niedrigen, erhält man in beiden Gedächtnishälften eine U-förmige Zählratenverteilung über der Geschwindigkeit, der in der ersten Hälfte die Mössbauer-Linie überlagert ist. Zur Elimination der U-Form (s. u.) benötigt man das in der zweiten Gedächtnishälfte aufgenommene Vergleichsspektrum.

Nicht alle im Fenster des auf die Mössbauer-Linie eingestellten Einkanaldiskriminators liegenden Quanten entstammen dem 67,03 keV-Übergang. Das muß durch eine Untergrundkorrektur des Mössbauer-Transmissionsspektrums berücksichtigt werden [19]. Zu diesem Zweck nimmt man in einem zweiten Vielkanalanalysator (Nuclear Data ND 130) gleichzeitig mit dem Mössbauer-Spektrum das γ -Spektrum auf. Dabei wird so verfahren, daß alles, was im Fenster des auf die Linie eingestellten Einkanaldiskriminators liegt, in die eine Gedächtnishälfte gelangt und der Rest in die andere. Diese Anordnung ermöglicht auch bei Driften der Linie oder des Fensters eine hinreichend genaue Bestimmung des Korrekturfaktors $\lambda = (\text{Echte } 67,03 \text{ keV-Strahlung} + \text{Untergrund im EK-Fenster}) / (\text{Echte } 67,03 \text{ keV-Strahlung im EK-Fenster})$. λ wurde an dem PDP-7-Computer (Digital Equipment Corp., Maynard, Mass., USA) des Tandemlabors mit Hilfe eines Programms berechnet, das den Untergrundsockel, auf dem die Linie sitzt, mit einer an das Spektrum links und rechts der Linie angepaßten Parabel fittet.

Die Auswertung der Mössbauer-Spektren wurde ebenfalls an diesem Computer durchgeführt und geschieht folgendermaßen: Der Inhalt entsprechender Kanäle der beiden Gedächtnishälften wird durcheinander dividiert. Das eliminiert die U-Form. Hierauf wird das Spektrum an den Rändern (also für $v = \pm \infty$) im Mittel auf 1 normiert und die Abweichung der Werte von 1 mit λ multipliziert. Schließlich werden die statistischen Fehler der Meßpunkte errechnet. Ein weiteres Programm führt für die so gewonnenen Spektren einen Least-Squares-Fit mit einer additiven Überlagerung von einer Lorentzkurve und einer Geraden^{x)} durch. Parameter sind

^{x)} Dies ist notwendig, weil es aus Gründen, die mit der Zählratenabhängigkeit der Totzeit des Vielkanalanalysators zusammenhängen, vorkommen kann, daß das Spektrum etwas "schief", d. h. rechts höher als links ist. Die Gerade liefert nochmals eine, jetzt kanalabhängige Normierung, die das Spektrum "geraderichtet".

(negative!) Höhe, Halbwertsbreite und Lage der Lorentzkurve sowie Steigung und konstantes Glied der Geraden.

Ein Fit mit nur einer Linie ist aus folgendem Grund gerechtfertigt: In einer früheren Untersuchung [16] war für einen Germanium-Absorber die Linienbreite für Absorberdicke Null aus Messungen des Effekts in Abhängigkeit von der Absorbertemperatur extrapoliert worden. Die so gefundene Halbwertsbreite ist in guter Übereinstimmung mit derjenigen, die man aus der elektronisch gemessenen Lebensdauer des $67,03$ keV-Zustands erhält. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Absorber wurden Linien gemessen, die in keinem Fall um mehr als 20 % - sei es infolge der endlichen Absorberdicke oder einer etwa vorhandenen Hyperfeinstrukturaufspaltung^{x)} - gegenüber der natürlichen Linie verbreitert waren. Im Rahmen solcher Verbreiterungen ist aber ein Einlinienfit anwendbar.

Zur Geschwindigkeitseichung des Antriebs wurde das Hyperfeinstrukturspektrum von ^{57}Fe in metallischem Eisen gemessen. Die Eichung hatte eine Genauigkeit von 3,5 o/oo. Gleichzeitig war diese Messung ein Test für die Geschwindigkeitsauflösung des Antriebs. Mit einer ^{57}Co -Quelle (eindiffundiert in Kupfer) wurde eine Linienbreite von $< 0,45$ mm/s gemessen. Das Vorzeichen der Geschwindigkeit wurde mit Hilfe eines $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Absorbers festgelegt, dessen Isomerieverschiebung gegen Kobalt in Kupfer mit $-(0,483 \pm 0,001)$ mm/s [20] bekannt ist.

x) Die Oak Ridge Gruppe hat für Fe_5Ge_3 , das dieselbe Phase darstellt wie $\text{Fe}_{16}\text{Ge}_9$, aus einer Analyse aller gemessenen Linienparameter auf eine geringfügige magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung geschlossen [5].

4) Meßergebnisse und Diskussion

Fig. 6 zeigt ein typisches ^{73}Ge γ -Spektrum, wie man es durch Coulomb-Anregung erhält. Die Zählrate in der Linie betrug etwa 500 Impulse pro Sekunde.

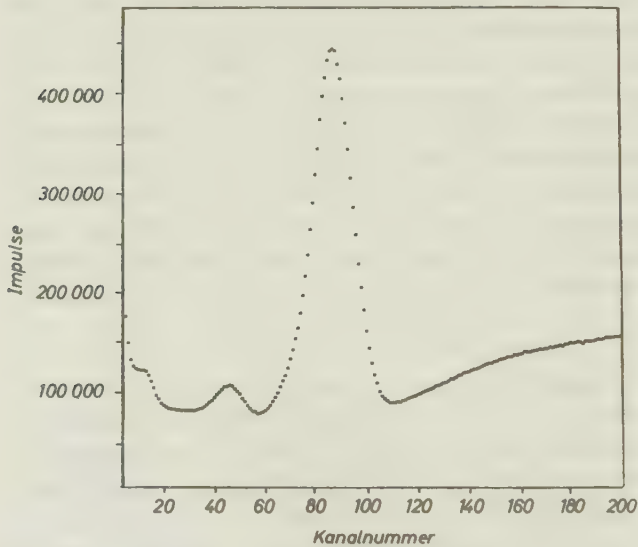


Fig. 6. γ -Spektrum von ^{73}Ge

Fig. 7 gibt ein Mössbauer-Spektrum wieder, das für alle aufgenommenen Spektren repräsentativ ist. Es ist durch Auswertung der Meßwerte nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren gewonnen. Alle gemessenen Effekte waren von der Größenordnung 2 % nach Untergrundkorrektur (der Korrekturfaktor λ hatte im Mittel den Wert 1,4).

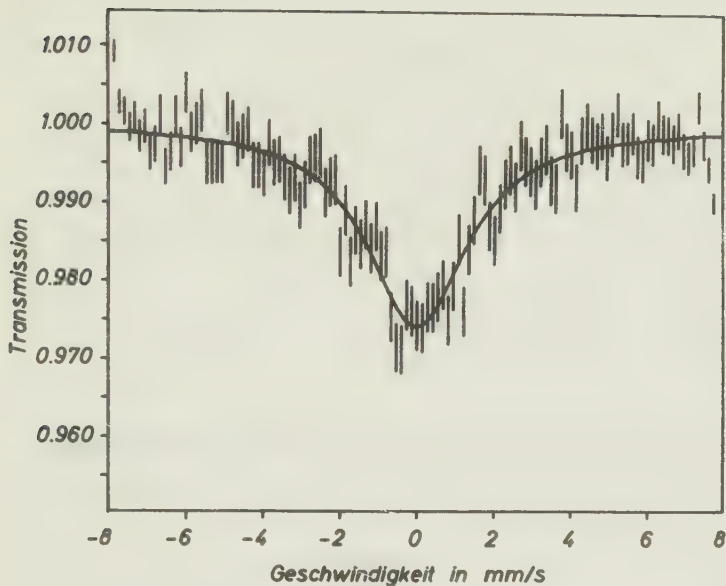


Fig. 7. Mössbauer-Transmissionsspektrum ($\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$)
nach Untergrundkorrektur

Bei der oben genannten Zählrate benötigt man zur Aufnahme eines Mössbauer-Spektrums mit hinreichender statistischer Genauigkeit etwa 24 Stunden. Die eingezeichneten Fehler - wie auch alle im folgenden angegebenen - sind mittlere statistische Fehler.

Die Messung ergab folgende Werte für die absolute Lage der Linien:

Ge:	+ (0,06 $\pm$ 0,08) mm/s
Fe ₉ Ge:	+ (0,18 $\pm$ 0,08) mm/s
Fe ₁₆ Ge ₉ :	+ (0,04 $\pm$ 0,08) mm/s
FeGe ₂ :	+ (0,29 $\pm$ 0,08) mm/s
Mn ₂₃ Ge ₂ :	+ (0,13 $\pm$ 0,09) mm/s
Mn ₈₇ Ge ₁₃ :	+ (0,01 $\pm$ 0,09) mm/s
Mn _{3,25} Ge:	+ (0,04 $\pm$ 0,06) mm/s
Mn ₅ Ge ₂ :	+ (0,19 $\pm$ 0,10) mm/s
Mn ₅ Ge ₃ :	- (0,04 $\pm$ 0,10) mm/s
Mn ₃ Ge ₂ :	+ (0,13 $\pm$ 0,09) mm/s

Daraus errechnet man die folgenden Isomerieverschiebungen gegen Germanium:

Fe ₉ Ge:	$\delta = + (0,12 \pm 0,11)$ mm/s
Fe ₁₆ Ge ₉ :	$\delta = - (0,02 \pm 0,11)$ mm/s
FeGe ₂ :	$\delta = + (0,23 \pm 0,11)$ mm/s
Mn ₂₃ Ge ₂ :	$\delta = + (0,07 \pm 0,12)$ mm/s
Mn ₈₇ Ge ₁₃ :	$\delta = - (0,05 \pm 0,12)$ mm/s
Mn _{3,25} Ge:	$\delta = - (0,02 \pm 0,10)$ mm/s
Mn ₅ Ge ₂ :	$\delta = + (0,13 \pm 0,13)$ mm/s
Mn ₅ Ge ₃ :	$\delta = - (0,10 \pm 0,13)$ mm/s
Mn ₃ Ge ₂ :	$\delta = + (0,07 \pm 0,12)$ mm/s

Die gefundenen Isomerieverschiebungen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit Null. Lediglich FeGe₂ hebt sich in seinem Ergebnis etwas von den anderen Legierungen ab. Aber auch seine Isomerieverschiebung ist sehr klein verglichen mit denen der bereits früher untersuchten Verbindungen GeO₂ und GeSe, für die gegen Ge die folgenden Isomerieverschie-

bungen gemessen worden sind [3][4]:

GeO_2 : $\delta = -(0,99 \pm 0,13) \text{ mm/s}$

GeSe : $\delta = (1,34 \pm 0,39) \text{ mm/s}$.

Für die Elektronendichte am Kernort sind in erster Linie die s-Elektronen verantwortlich. Da man GeSe die Elektronenkonfiguration $4s^2 4p^{1,7}$ [4] und Germanium die Konfiguration $4s^1 4p^3$ zuschreiben kann, ist $\delta = 1,3 \text{ mm/s}$ etwa der Beitrag eines 4s-Elektrons zur Isomerieverschiebung. Selbst die Isomerieverschiebung von FeGe_2 mit dem weitaus größten aller für die Legierungen gemessenen Werte entspricht also nur einer Änderung der Elektronenkonfiguration um 0,17 4s-Elektronen.

Das chemisch ähnliche Zinn verhält sich etwas anders. Bei Mössbauer-Experimenten mit dem ^{119}Sn -Isotop wurden gegenüber dem grauen (α -)Zinn - also derjenigen der Zinnmodifikationen, die in Kristallstruktur und Eigenschaften dem Germanium ähnelt - für Sn-Fe- und Sn-Mn-Legierungen folgende Isomerieverschiebungen gemessen [21]:

FeSn_2 , das die gleiche Kristallstruktur hat wie FeGe_2 :

$$\delta = + 0,4 \text{ mm/s},$$

Mn_4Sn : $\delta = - 0,2 \text{ mm/s}$ und

Mn_2Sn , mit ähnlicher Struktur wie Mn_5Ge_2 :

$$\delta = - 0,2 \text{ mm/s} .$$

Beim Zinn ist der Beitrag eines 5s-Elektrons zur Isomerieverschiebung etwa 1 mm/s , da metallisches Zinn, dem man nach Pauling [22] die Elektronenkonfiguration $5s^{1,72} 5p^{2,28}$ zuschreiben kann, gegen das graue Zinn mit der Konfiguration $5s^1 5p^3$ eine Isomerieverschiebung von $\delta = 0,7 \text{ mm/s}$ aufweist [21]. Demnach entsprechen die für die Sn-Fe- und Sn-Mn-Legierungen gemessenen Isomerieverschiebungen einer Änderung der Elektronenkonfiguration um (+)0,4 bzw. (-)0,2 5s-Elektronen.

Germanium hat wie Eisen die Elektronegativität 1,8, Mangan die Elektronegativität 1,5 [22]. Der Ionencharakter der Ge-Fe-Legierungen ist also Null, für die Ge-Mn-Legierungen liefert [22] die Elektronegativitätsdifferenz einen vernachlässigbaren Ionencharakter von ca. 2 %. Da Zinn dieselbe Elektronegativität hat wie Germanium, gilt für die Sn-Fe- und Sn-Mn-Legierungen Entsprechendes. Germanium und Zinn sind in den betrachteten Legierungen neutral. Es ist nicht möglich, Unterschiede im Verhalten von Germanium und Zinn auf einen verschieden starken Ionencharakter in den Legierungen und die damit verbundene Abgabe oder Aufnahme von Elektronen zu schieben. (Solche Vorstellungen sind anwendbar bei der Deutung der Isomerieverschiebungen von GeO_2 und GeSe [4][5].)

Die Ursache muß vielmehr in einer beim Germanium und Zinn unterschiedlich ausgeprägten "Umstrukturierung" innerhalb einer konstanten Zahl von Elektronen zu suchen sein. Für die Elektronendichte am Kernort sind, wie bereits erwähnt, in erster Linie die s-Elektronen verantwortlich. Ihre Dichte ist also am Ort des Germaniumkerns im reinen Germanium und den hier betrachteten Germaniumlegierungen (zumindest nahezu) gleich. Wenn es erlaubt ist anzunehmen, daß mit der s-Elektronenkonzentration auch die p-Elektronenkonzentration erhalten bleibt, so läßt sich das Ergebnis so deuten, daß die $4s^1 4p^3$ -Konfiguration des Germaniums stabiler ist als die Konfiguration $5s^1 5p^3$ des grauen Zinns. Ein Hinweis in dieser Richtung könnte die Tatsache sein, daß es zwei Modifikationen des Zinns mit unterschiedlicher Elektronenstruktur gibt, nämlich neben dem grauen noch das metallische Zinn mit der Konfiguration $5s^{1,72} 5p^{2,28}$, Germanium aber nur in einer, und zwar der dem grauen Zinn entsprechenden Modifikation mit $s^1 p^3$ -Hybridisierung, vorkommt.

Ferner kann man sagen:

Ein s-Elektron ist fester gebunden als ein p- oder d-Elektron der gleichen Schale. Deshalb bewirkt eine Änderung des s-Anteils der Wellenfunktion eine stärkere Änderung der Gesamtenergie des Germaniumatoms als die gleiche Änderung des p- oder d-Anteils. Geht man davon aus, daß die Energie des Germaniums im reinen Kristall etwa die gleiche ist wie in seinen Legierungen, so läßt sich daraus folgern, daß die s-Elektronenkonzentration weitgehend konstant sein sollte.

Diese Erscheinung sollte beim Zinn nicht so ausgeprägt sein wie beim Germanium, da sich 5s- und 5p-Elektronen nicht so stark in der Bindungsenergie unterscheiden wie 4s- und 4p-Elektronen.

Die eben vorgebrachte Argumentation steht jedoch auf schwachen Füßen: Der Grundzustand des freien Germaniumatoms hat die Elektronenkonfiguration $4s^2 4p^2$. Wenn im Kristall trotzdem die $4s^1 4p^3$ -Konfiguration verwirklicht ist, die beim freien Atom einem angeregten Zustand entspricht, so liegt das an Austauschtermen, die durch Überlappung der Wellenfunktionen mit denen der Nachbarn zustandekommen. Diese Austauschenergien sind beim Germanium in ihrer Gesamtheit so groß, daß sie den Verlust an Bindungsenergie beim Übergang von einer $s^2 p^2$ - zu einer $s^1 p^3$ -Konfiguration überkompensieren können. Ihre Größe hängt aber sehr von Anzahl und Abstand der Nachbaratome und überdies von der angenommenen Elektronenkonfiguration ab. Unter Berücksichtigung der Austauschintegrale ist es also durchaus nicht mehr a priori klar, daß beim Übergang vom Germanium zu seinen Legierungen die s^1 -Konfiguration erhalten bleibt.

Jede Argumentation, die die Austauschenergien außer acht läßt, ist daher fragwürdig. Andererseits erschwert ihr be-

reits erklärter individueller, "kristallstrukturspezifischer" Charakter eine allgemeine Diskussion. Eine Antwort auf die Frage, warum alle betrachteten Legierungen gegen Germanium nahezu die gleiche Isomerieverschiebung haben, die außerdem noch praktisch Null ist, kann wahrscheinlich nur eine bändermodellmäßige Durchrechnung geben. Die Hoffnung wäre, daß dabei allen Legierungen gemeinsame Züge zutage treten, welche die Gleichheit der Isomerieverschiebungen erklären können.

Für die Rechnung erscheint in diesem Zusammenhang die LCAO^{x)}-Methode, wie sie von Slater und Koster [23] beschrieben ist, am geeignetsten. Sie hat den Vorteil, sehr anschaulich atomare und kristallkollektive Eigenschaften miteinander zu verknüpfen. Darüber hinaus lassen sich reine Kristalle und Legierungen in gleicher Weise behandeln.

Das Schema, nach dem man vorzugehen hat, ist folgendes:

- 1) Man untersuche, wieviel Atome die Elementarzelle enthält. Bei einem einfachen kfz Gitter z. B. ist diese Zahl 1, beim Germanium, dessen Kristallstruktur man als zwei ineinandergestellte kfz Gitter auffassen kann, 2. GaAs, als einfaches Beispiel einer Legierung, hat dieselbe Kristallstruktur wie Germanium, nur ist das eine Untergitter mit Ga-, das andere mit As-Atomen besetzt. Die Zahl der Atome pro Elementarzelle ist also ebenfalls 2, die beiden Atome sind jetzt aber verschieden. Eine Elementarzelle kann natürlich auch drei Atome enthalten, von denen z. B. zwei gleich sind usw..

x) Linear Combination of Atomic Orbitals

- 2) Man bilde für jedes Atom in der Elementarzelle einzeln "Bloch-Summen" der folgenden Art

$$\phi_v(\underline{r}; \underline{k}) = \sum \phi_v(\underline{r} - \underline{R}_j) e^{i \underline{k} \underline{R}_j}$$

$\underline{R}_j$ ist ein Gittervektor; der Index j läuft nur über die Gitterplätze des betrachteten Atoms. Die ϕ_v sind die Eigenfunktionen dieses Atoms. Enthält die Elementarzelle verschiedene Atome (z. B. Ge und Fe oder Ge und Mn), so treten Bloch-Summen mit Eigenfunktionen verschiedener Atome auf!

Die auf diese Weise gewonnenen Funktionen haben das für Kristallwellenfunktionen zu fordernde Translationsverhalten.

Das Funktionensystem ist vollständig (wenn man alle atomaren Eigenfunktionen hernimmt), aber nicht orthogonal.

- 3) Man orthogonalisiere dieses System (zumindest im Bereich der schließlich wirklich verwendeten Funktionen [siehe Punkt 5])), z. B. nach der Methode von Löwdin [24].

- 4) Man bilde Linearkombinationen der Form

$$\psi(\underline{r}; \underline{k}) = \sum c_v \phi_v(\underline{r}; \underline{k}) \quad x)$$

(Die ϕ_v mögen jetzt bereits die orthonormierten Funktionen bedeuten.)

Da das System der ϕ_v vollständig ist, läßt sich jede Lösungsfunktion des Kristallproblems so schreiben.

- 5) Als Näherung reduziere man diese unendliche Summe auf eine endliche. Kriterien hierfür sind Betrachtungen der folgenden Art: Der Energieerwartungswert für einen bestimmten Zustand ψ setzt sich (neben den Nichtdiagonal-

x) Das $\sum$ -Zeichen ist symbolisch zu verstehen, da der Index v nur für die von gebundenen Atomzuständen abgeleiteten ϕ_v wirklich diskrete Werte hat. Der restliche Teil der Summe ist eigentlich ein Integral. Er fällt aber im Rahmen der unter 5) angegebenen Näherung weg.

elementen) aus den Energieerwartungswerten für diejenigen Bloch-Funktionen zusammen, deren Linearkombination Ψ ist. Es werden daher vor allem die Bloch-Funktionen bei Ψ eine Rolle spielen, deren Erwartungswert für die Energie in der Umgebung des Energieerwartungswertes von Ψ liegt. Alle anderen Summanden wird man vernachlässigen können.

- 6) Man bestimme nach dem Ritzschen Variationsverfahren die Koeffizienten c_v so, daß der Erwartungswert der Energie

$$\langle E \rangle = \int \Psi^*(\underline{r}; \underline{k}) H_{\text{Krist}} \Psi(\underline{r}; \underline{k}) d\tau$$

minimal wird.

Bei n verwendeten Summanden in Ψ erhält man dabei noch $n-1$ weitere Lösungen mit höherer Energie. Diese Energien sind jedoch die kleinstmöglichen für $n-1$ weitere Funktionen unter gleichzeitiger Erfüllung der Nebenbedingung der Orthogonalität sämtlicher n Funktionen.

Die so gefundenen Funktionen bilden im Rahmen des zur Variation zugelassenen Funktionensystems die n besten Lösungen.

Im Prinzip lassen sich nach diesem Verfahren alle Kristallwellenfunktionen, zumindest näherungsweise, berechnen.

Die wirkliche Durchführung ist allerdings wegen der Vielzahl der zu berechnenden Integrale mit einem enormen numerischen Rechenaufwand verbunden. Ψ ist ja eine zweifache Summe, deren eine über eine riesige Zahl von Summanden, nämlich alle Elementarzellen des Grundgebiets, läuft, H_{Krist} eine Summe ähnlicher Dimension, bestehend aus dem Operator der kinetischen Energie und Atompotentialen an sämtlichen Gitterpunkten des Grundgebiets. Trotzdem ist die Aufgabe mit Hilfe eines schnellen Computers und unter Annahme weiterer Vereinfachungen (Weglassen aller oder eines Teiles der Dreizentrenintegrale [23]) zu bewältigen. Es gibt Theoretikergruppen, die Erfahrung auf diesem Gebiet haben, und es wäre zu wünschen, daß sich eine von ihnen des Problems annimmt.

Herrn Prof. Dr. H. Wegener bin ich für diese Arbeit und die Diskussionen, die er mit mir geführt hat, sehr zu Dank verpflichtet.

Meinen Kollegen, den Herrn Dr. D. Seyboth, Dr. G. Ischenko, Dr. B. Zimmermann und Dipl.-Phys. H. Jena, danke ich auf das herzlichste für die überaus gute Zusammenarbeit und die tätige Hilfe, durch die diese Messungen erst möglich wurden. Ganz besonders hervorheben möchte ich die Verdienste, die sich Herr Dr. Seyboth um die Auswertprogramme erworben hat. Es wäre ungerecht, an dieser Stelle nicht auch ein Wort des Dankes an die Ehefrauen der genannten Herrn zu richten, die wegen $\text{Fe}_{16}\text{Ge}_9$ und $\text{Mn}_{87}\text{Ge}_{13}$ ihre Männer so oft zu ungewohnter Stunde entbehren mußten. Es sei hiermit sehr herzlich ausgesprochen. (Die Frau des Verfassers wurde nicht vergessen. Derselbe hat noch keine!)

Ohne die Existenz des Instituts für Werkstoffwissenschaften und das Entgegenkommen seiner Mitarbeiter wäre die Herstellung der Legierungen kaum möglich gewesen. Allen, insbesondere Herrn Prof. Dr. B. Ilchner und Herrn Dr. D. Uelze, gilt mein besonderer Dank.

Literatur

- [1] G. Czjzek, J. L. C. Ford, Jr., F. E. Obenshain, D. Seyboth, Phys. Letters 19, 673 (1966)
- [2] G. Czjzek, J. L. C. Ford, Jr., J. C. Love, F. E. Obenshain, H. H. F. Wegener, Phys. Rev. Letters 18, 529 (1967)
- [3] B. H. Zimmermann, Doktorarbeit, Erlangen (1967)
- [4] B. H. Zimmermann, H. Jena, G. Ischenko, H. Kilian, D. Seyboth, phys. stat. sol. 27, 639 (1968)
- [5] G. Czjzek, J. L. C. Ford, Jr., J. C. Love, F. E. Obenshain, H. H. F. Wegener, Phys. Rev. 174, 331 (1968)
- [6] K. Alder, A. Bohr, T. Huus, B. Mottelson, A. Winther, Rev. Mod. Phys. 28, 432 (1956)
- [7] Nuclear Data B 1, 6, 53 (1966)
- [8] H. Kilian, Diplomarbeit, Erlangen (1964)
- [9] Horst Wegener, Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendung in Physik und Chemie, Bibliographisches Institut, Mannheim (1966)
- [10] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, John Wiley and Sons, Inc., New York (1957)
- [11] C. W. Nestor, T. C. Tucker, T. A. Carlson, L. D. Roberts, F. B. Malik, C. Froese, Oak Ridge National Laboratory Report No. ORNL-4027 (1966)
- [12] D. Seyboth, Doktorarbeit, Erlangen (1967)
- [13] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard, Phys. Rev. 120, 1229 (1960)

- [14] C. Erginsoy, G. H. Vineyard, A. Englert, Phys. Rev. 133, A595 (1964)
- [15] C. Erginsoy, G. H. Vineyard, A. Shimizu, Phys. Rev. 139, A118 (1965)
- [16] H. Jena, Diplomarbeit, Erlangen (1967)
- [17] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London (1958)
- [18] U. Zwicker, E. Jahn, K. Schubert, Z. Metallkunde 40, 433 (1949)
- [19] D. Seyboth, F. E. Obenshain, G. Czjzek, Phys. Rev. Letters 14, 954 (1965)
- [20] Spijkerman et al., Mössbauer-Effect Methodology, Plenum Press, New York (1965)
- [21] N. S. Ibraimov, R. N. Kuz'min, Soviet Physics-Doklady 10, 1071 (1966)
- [22] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1964)
- [23] J. C. Slater, G. F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954)
- [24] P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950)

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 20. Januar 1939 als einziges Kind des Dipl.-Ing. Julius Kilian und seiner Ehefrau Aranka, geb. Keszler, in Prag geboren.

In Wien trat ich im September 1945 in die Volksschule ein. Die höhere Schule besuchte ich in Wien, München und Erlangen. Hier erhielt ich an der damaligen Ohm-Oberrealschule im Juli 1958 das Reifezeugnis.

Im November 1958 begann ich an der Universität Erlangen mit dem Studium der Physik und legte im Mai 1961 die Diplom-Vorprüfung ab. Meine Diplomarbeit fertigte ich bei Prof. Dr. H. Wegener an. Im November 1964 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung für Physik. Anschließend war ich zunächst wissenschaftliche Hilfskraft, und seit 1. Juli 1966 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Physikalischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg. In dieser Zeit ist die vorliegende Arbeit entstanden.

Ich bin ledig. Meine Staatsangehörigkeit ist österreichisch. Von meinen Eltern lebt nur mehr meine Mutter.

Erlangen, den 10. 12. 1968

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
